

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/36569 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C10L 1/32,  
B01F 13/10, 3/08

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ELF  
ANTAR FRANCE [FR/FR]; 24, cours Michelet, F-92800  
Puteaux (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03162

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international:  
13 novembre 2000 (13.11.2000)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): SCHULZ,  
Philippe [FR/FR]; 15, avenue du 11 Novembre 1918,  
F-69110 Sainte Foy Les Lyon (FR). TANGUY, Philippe  
[—/CA]; 5500-311 de Jumonville, Montreal, Quebec H1M  
3L8 (CA). BROCARD, Benjamin [—/CA]; Apartment  
3, 3233 avenue Van Horne, Montreal, Quebec H3S 1R3  
(CA). MAGNIN, César [FR/FR]; 28, domaine de Sourzy,  
F-69700 Montagny (FR).

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

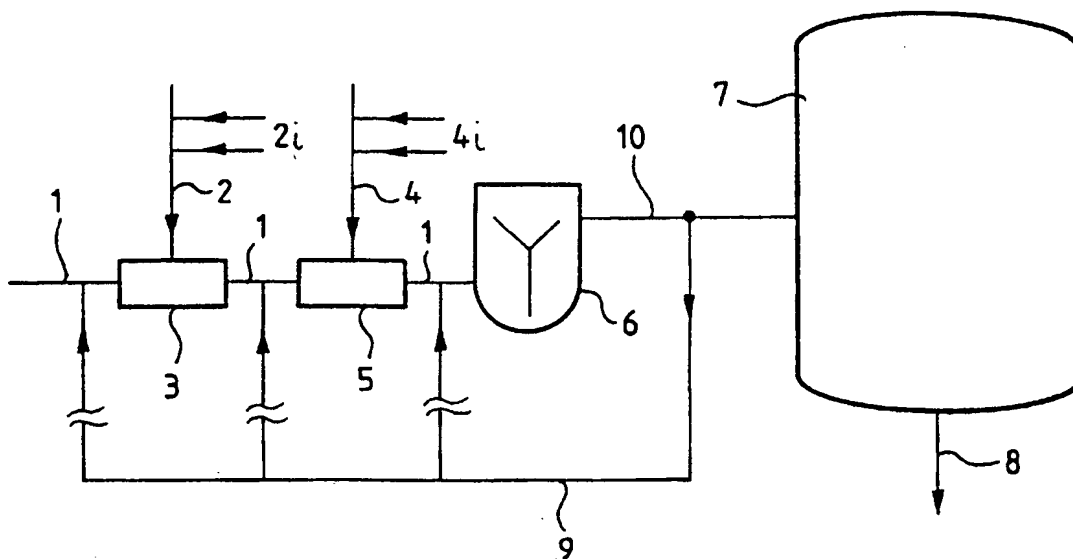
(30) Données relatives à la priorité:  
99/14269 15 novembre 1999 (15.11.1999) FR

(74) Mandataires: ROCHET, M. etc.; Cabinet Hirsch-  
Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY PREPARING A STABLE WATER-FUEL EMULSION AND DEVICE THERE-  
FOR

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION EN CONTINU D'UNE EMULSION STABLE EAU-COMBUSTIBLE ET SON DIS-  
POSITIF DE MISE EN OEUVRE



(57) Abstract: The invention concerns a method for continuously preparing a water-in-oil emulsified fuel to mix additives, water and a hydrocarbon phase and optionally in recycling the resulting mixture. The method comprises two steps: the first consists in providing at least a phase A consisting of the additives required for stabilising the emulsion and the water in the hydrocarbon phase for a homogeneous spatial distribution of water droplets less than 200  $\mu\text{m}$  in size; and the second phase consists in reducing the size of the droplets by dispersion using an emulsifying device having a peripheral moving speed of at least 10 m/s, preferably higher than 25 m/s and enabling a retention time in the emulsifying device between 1 second and 80 seconds, preferably between 2 and 30 seconds.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/36569 A1



(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) Abrégé: Procédé de préparation en continu d'un combustible émulsionné eau-dans-huile permettant de mélanger les additifs, l'eau et une phase hydrocarbonée et éventuellement à faire recirculer le mélange obtenu, le procédé comprenant deux étapes, la première consistant à distribuer au moins une phase A constituée par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion et l'eau dans la phase hydrocarbonée pour une répartition spatiale homogène des gouttelettes d'eau de taille inférieure à 200 µm, et la deuxième consistant à réduire la taille des gouttes par dispersion au moyen d'un dispositif de mise en émulsion de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour dans le dispositif de mise en émulsion variant de 1 seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes.

5        PROCEDE DE PREPARATION EN CONTINU D'UNE EMULSION STABLE  
         EAU-COMBUSTIBLE ET SON DISPOSITIF DE MISE EN ŒUVRE

10        La présente invention concerne un procédé en continu de préparation d'un combustible émulsionné, c'est-à-dire un mélange émulsionné d'eau et d'au moins un composé organique en vue de le distribuer comme les autres combustibles liquides de type carburant ou fiouls domestiques. Dans ces combustibles la phase organique est une coupe pétrolière, une huile végétale ou animale, ou tout autre combustible utilisé dans les véhicules motorisés et les chaudières domestiques, et plus généralement pour l'alimentation de moteurs à explosion et autres, et pour l'alimentation des appareils de production d'énergie. Cette invention concerne également le dispositif ou unité de mise en œuvre industrielle de ce procédé en continu.

15        De nombreux chercheurs se sont penchés sur les procédés de préparation de combustibles émulsionnés, mais se sont rapidement heurtés à leur mise en œuvre difficile principalement liée au manque de stabilité des émulsions obtenues. La stabilité au stockage de ces émulsions a fait l'objet d'une définition par la Direction Générale des Hydrocarbures du ministère français de l'industrie. Selon cette administration, une émulsion eau dans du gazole, donc dans un hydrocarbure, est considérée comme stable au stockage lorsque, maintenue à température ambiante, soit de 10 à 20°C, pendant au moins quatre mois, on n'observe aucune rupture de l'émulsion en deux phases ou plus.

25        Pour remédier au manque de stabilité des émulsions, les brevets DE 19 704 874, DD 216 863, US 5 445 656 et WO 95/33023 ont proposé des procédés et des dispositifs de mise en émulsions combustibles susceptibles d'être embarqués à bord de véhicules terrestres, notamment des véhicules à moteur Diesel. Les émulsions décrites sont des émulsions de phase externe souvent aqueuse, cette émulsion pouvant être ultérieurement inversée par dilution ultérieure dans une phase organique combustible, comme dans le brevet DE 19 704 874. L'émulsion décrite dans la demande WO 95/33023 contient moins de 20 % d'eau qui constitue la phase externe de l'émulsion.

30        Dans la demande WO 92/11927, il s'agit de préparer une émulsion concentrée contenant de 40 à 80 % en volume d'eau, ce procédé consistant à préparer séparément un mélange fioul/additif désémulsifiant et un mélange eau/alcool, à introduire ces deux mélanges à deux endroits distincts dans une boucle de circulation comprenant une pompe remplissant les deux fonctions de mise en

émulsion et mise en circulation du mélange dans la boucle. L'émulsion ainsi obtenue est récupérée à une autre extrémité sur la boucle.

Dans la demande de brevet WO 95/27021, un combustible émulsionné est revendiqué, qui comprend 20 à 80 % en volume d'eau, celle-ci constituant la phase externe de l'émulsion, 2 à 20 % en volume d'un alcool, le complément étant constitué par des hydrocarbures et au moins un additif émulsifiant non ionique. Les hydrocarbures introduits dans cette émulsion sont des essences, du kérosène, des gazoles, des fiouls synthétiques ou des dérivés d'huiles végétales ou animales. Le procédé revendiqué est un procédé de préparation d'émulsion en vrac, stable au moins trois mois, qui consiste à mélanger une solution eau/alcool avec un liquide composé d'hydrocarbures et d'un additif désémulsifiant.

Dans aucune de ces demandes de brevet n'est décrite une méthode de préparation industrielle de combustibles émulsionnés stables dans lesquelles la phase externe est constituée par une phase organique. Or, pour des raisons évidentes de compatibilité du combustible avec les équipements présents sur un véhicule, du réservoir au système d'introduction dans le moteur, on préfère utiliser un combustible dont la phase externe est identique à celle du combustible pour lesquels ces équipements ont été dimensionnés. Dans le cas de carburant dont la phase externe est aqueuse, les risques de corrosion des surfaces métalliques et/ou d'usure prématurée de matériaux élastomères sont accrus.

C'est pourquoi la Demanderesse a développé un premier procédé de fabrication en discontinu d'émulsions eau-dans-huile tel que décrit dans la demande de brevet français FR 98/15625 du 8 décembre 1998. De telles émulsions proposées par la Demanderesse dans la demande WO 97/34969, présentent l'avantage, comparées aux émulsions huile-dans-eau d'améliorer la combustion par la vaporisation brutale des gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile dont l'effet est de disperser les hydrocarbures dans la chambre à combustion. (SAE 89 0449 et SAE 92 0464 de M. Tsukhara et coll., SAE 92 0198 de N. Sawa et coll.).

La présente invention vise la préparation de telles émulsions eau-dans-huile, donc à phase externe organique, stables pendant une période supérieure à 4 mois, mais cette fois-ci en continu en vue de la préparation soit d'émulsions utilisables directement comme carburants ou combustibles facilement distribués par une pompe, soit comme précurseurs de carburant ou combustible permettant de limiter les coûts de fabrication industrielle et les volumes de stockage et/ou les frais de distribution jusqu'aux dépôts.

On entend par précurseur de carburant ou de combustible, un combustible ou un carburant concentré qu'il suffit de diluer avec une phase hydrocarbonée pour obtenir le carburant ou le combustible.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation en continu d'une émulsion eau/huile, de préférence eau-dans-huile, permettant de mélanger les additifs, l'eau et une phase hydrocarbonée par agitation et éventuellement à faire recirculer le mélange obtenu dans une boucle de circulation, caractérisé en ce que dans une première étape, on distribue dans

une phase hydrocarbonée au moins une phase A constituée par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion, l'eau et éventuellement tout additif utile pour la réalisation de l'émulsion, ces composés étant introduits seuls ou en mélange, la distribution des gouttes de chaque phase A dans la phase hydrocarbonée correspondant à une répartition spatiale homogène des gouttelettes d'eau de taille inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , et dans une deuxième étape, lorsque toutes les phases A sont distribuées dans la phase hydrocarbonée, on réduit la taille des gouttes par dispersion au moyen d'un dispositif de mise en émulsion de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour dans l'enceinte contenant le dispositif de mise en émulsion, variant de 1 seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes.

Dans le cadre de la présente invention, on a constaté que la dispersion d'eau en gouttelettes dans les hydrocarbures est favorisée par l'effet conjugué des additifs stabilisant les émulsions et de la méthode de mise en émulsion en deux étapes, la première consistant en une distribution consécutive d'une ou plusieurs phases A dans la phase hydrocarbonée, la seconde consistant à mettre en émulsion stable le mélange eau/additifs/phase hydrocarbonée, les dispositifs de distribution et de mise en émulsion étant choisis de façon appropriée.

En outre, pour le procédé en continu selon l'invention, les additifs de stabilisation de l'émulsion sont introduits dans la phase hydrocarbonée et/ou la phase aqueuse.

Ainsi dans la première étape de l'invention, au moins une première phase A est constituée en tout ou partie par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion. Ainsi, on peut imaginer autant de phases A que d'additifs de mise en émulsion ou bien une seule phase A pour le mélange d'additifs ou le mélange d'additifs et l'eau, les cas intermédiaires n'étant pas exclus. On peut également introduire à ce stade les additifs spécifiques requis dans tout combustible comme notamment dans les carburants Diesel, ces additifs pouvant être des additifs de tenue à froid, des additifs de combustion, des antioxydants, des détergents etc....

Dans la phase A constituée d'eau, on peut introduire des additifs spécifiques au maintien des caractéristiques physiques et chimiques de cette eau, comme par exemple les additifs antibactériens, les additifs anti-fongiques, les antigels et/ou tout additif nécessaire à l'utilisation de ladite émulsion.

Pour la distribution de chaque phase A dans la phase hydrocarbonée, le dispositif de distribution est choisi parmi le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques, les sonicateurs et les turbines agitées mécaniquement.

Pour la formation de l'émulsion, le dispositif de mise en émulsion est choisi dans le groupe constitué par les rotors-stators multi-étagés ou non, les émulseurs tronconiques lisses ou cannelés, les mélangeurs statiques très cisailants et les systèmes de turbines en ligne.

Dans un mode préféré, le procédé selon l'invention peut comprendre une troisième étape supplémentaire consistant à recycler tout ou partie de l'émulsion formée dans la phase hydro-

carbonée en amont des dispositifs de distribution de la ou des phases A, le débit de recirculation variant de un à trois fois le débit de l'émulsion récupérée.

Une mise en œuvre particulière du procédé consiste à diluer le mélange émulsionné dans une deuxième phase hydrocarbonée injectée au moyen d'un dispositif de dilution choisi dans le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines agitées mécaniquement. Ce dispositif de dilution peut être disposé sur la ligne de production ou sur le lieu du stockage ou encore avant le distributeur de carburant émulsionné. Dans ce cas, il est possible de transporter le précurseur de carburant ou de combustible sur le lieu de la distribution ce qui est une économie non négligeable sur le coût de transport de ces carburants ou combustibles émulsionnés, le volume à transporter étant moindre.

La présente invention a également pour objet l'émulsion obtenue par le procédé en continu de l'invention contenant de 5 à 20 % en poids d'eau dans la phase hydrocarbonée.

Cette émulsion peut être une émulsion concentrée appelée aussi précurseur d'émulsion eau dans l'huile contenant plus de 20 % en poids d'eau dans une première phase hydrocarbonée qui est ultérieurement diluée dans une deuxième phase hydrocarbonée, ces deux phases pouvant être de même nature ou différentes.

L'invention concerne également le précurseur d'émulsion obtenu selon le procédé de l'invention qui comprendra de 20 à 90 % en poids d'eau dans une phase hydrocarbonée, et préférentiellement de 40 à 70 % en poids d'eau.

La présente invention a pour autre objet un dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention qui comprend :

i) une conduite d'arrivée de la phase hydrocarbonée sur laquelle arrive au moins une conduite d'arrivée munie d'un dispositif de distribution d'au moins une phase A, de préférence deux conduites pour au moins deux phases A, une première conduite pour les additifs de stabilisation de l'émulsion et une deuxième conduite pour l'eau,

ii) un dispositif de mise en émulsion disposé sur ladite conduite en aval des conduites d'arrivée des phases A, de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour de l'émulsion variant de 1 seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes,

iii) une capacité de stockage sur la conduite de sortie du dispositif de mise en émulsion, et

iv) éventuellement une conduite de dérivation d'une partie du mélange émulsionné ramenant la dite partie dans la conduite d'arrivée de la phase hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution.

Dans un autre mode, le dispositif peut comprendre en outre un dispositif de dilution disposé sur la conduite de sortie du dispositif de mise en émulsion, ce dispositif comprenant un distributeur et une capacité de stockage de l'émulsion diluée. Il est ainsi possible de prévoir des dispositifs de mise en émulsion et de stockage intermédiaires.

Un autre objet de l'invention est l'application du procédé en continu selon l'invention à la préparation d'émulsions combustibles, notamment d'émulsions eau/essence, eau/gazole et eau/fioul, ou de leur précurseur d'émulsion de phase externe hydrocarbonée.

Les figures 1 à 4 sont données pour illustrer l'invention.

La figure 1 concerne le dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention permettant d'obtenir directement l'émulsion comprenant au plus 20 % d'eau ou un précurseur d'émulsion comprenant de 40 à 70 % en poids d'eau.

La figure 2 correspond au dispositif de dilution du précurseur d'émulsion, ce dispositif pouvant être disposé sur la ligne de production du précurseur d'émulsion ou sur un site de distribution et/ou stockage de ce dernier avant utilisation.

La figure 3 est un diagramme représentant le volume des gouttes d'eau en fonction du diamètre des gouttes à haute vitesse tangentielle.

La figure 4 est un diagramme représentant le volume des gouttes d'eau en fonction du diamètre des gouttes à basse vitesse tangentielle.

Revenant à la figure 1, on voit que la phase hydrocarbonée, carburant ou combustible, arrive par la ligne 1 dans le dispositif de mise en émulsion. Une première conduite 2 amène un ou plusieurs additifs arrivant par les voies 2i et/ou l'eau dans le mélange à travers un premier dispositif de distribution 3, ce dispositif pouvant être l'un des dispositifs précédemment décrits. Eventuellement une deuxième conduite 4 amène l'eau et les additifs solubles provenant des voies 4i via un dispositif de distribution 5, dans la conduite dans laquelle circulent la phase hydrocarbonée et les additifs précédemment introduits. La conduite 1 débouche ensuite dans le dispositif de mise en émulsion 6, la conduite de sortie 10 amenant la phase émulsionnée dans une capacité 7 de stockage comprenant une évacuation 8. Par la conduite 9, on peut faire recirculer tout ou partie de la phase émulsionnée en amont du dispositif de mise en émulsion 6, soit avant introduction des phases A ou juste avant le dispositif lui-même.

Dans la figure 2, le précurseur de carburant ou de combustible est amené du stockage ou par camion dans une conduite 20 dans laquelle on introduit une phase hydrocarbonée par la canalisation 21 et le dispositif de distribution 22, le produit obtenu étant envoyé vers la capacité de stockage ou la pompe de distribution 23 comprenant une évacuation 24.

Le dispositif de distribution est analogue à ceux déjà utilisés dans la figure précédente.

Les exemples donnés ci-après visent à illustrer la mise en œuvre de l'invention et ses caractéristiques essentielles sans toutefois en limiter la portée.

### EXEMPLE I

Le présent exemple consiste à décrire l'efficacité du procédé mis en œuvre dans la présente invention, en particulier l'influence du choix des distributeurs et du dispositif de mise en émulsion sur la stabilité des émulsions.

Les essais ont été réalisés sur un pilote de taille semi-industrielle tel que décrit dans la figure 1. Cependant, en amont de la conduite 1, est placée une cuve de stockage du gazole à mettre en émulsion et, en amont de la conduite 2, une capacité pour stocker la composition d'additifs nécessaire à la stabilisation de l'émulsion. Les dispositifs de distribution 3 et 5 sont des vannes de mélange. Le mélange eau/additifs solubles dans l'eau est amené d'une cuve disposée en amont de la conduite 4.

Deux types de dispositif de mise en émulsion 6 ont été testés : ce sont des rotors-stators multiétagés qui laminent les gouttes d'eau dans un champ de vitesse tangentielle, la vitesse de rotation du moteur déterminant la vitesse périphérique ou tangentielle de laminage de ces gouttes. Il s'agit du DIPAX 3-6/6A de la compagnie IKA WORKS (dispositif D1) utilisable pour de petits volumes, et de l'émulseur homogénéiseur de la société VMI-RAYNERI (dispositif D2) pour des volumes semi-industriels.

On a préparé des émulsions eau/gazole à 13 et 26 % en poids d'eau avec D2 et à 52% en poids d'eau avec D1 en présence de la combinaison d'additifs telle que décrite dans la demande de brevet WO 97/34969.

Au cours de ces essais, le gazole utilisé est un gazole répondant aux spécifications de la norme EN590. Le tableau I rassemble les résultats obtenus avec ces deux dispositifs.

TABLEAU I

Dispositif D	% H <sub>2</sub> O/GO	Vitesse tangentielle périphérique (m/s)	Débit de circu- lation dans D (m <sup>3</sup> /h)	Temps de séjour (s)	Stabilité dans le temps (mois)
D1	52	29,3	0,07	1,58	> 4
	52	29,3	1,23	0,59	1
	52	19,3	0,07	1,58	2
D2	13	35,3	2,5	17,3	> 4
	13	35,3	3	14	> 4
	13	33	4	10,8	3,5
	13	19,3	4	10,8	1
	26	35,3	1,5	28,8	> 4
	26	35,3	4	10,8	1,5
	26	19,3	1,5	28,8	1

Dans ce tableau, la stabilité de l'émulsion est quantifiée par le temps mesuré entre la date de fabrication de l'émulsion et la date de rupture de l'émulsion, c'est-à-dire la date à laquelle il y a apparition d'eau libre au fond du récipient de stockage de l'émulsion.



On constate que l'efficacité de la fabrication varie selon la taille et la géométrie des rotors-stators utilisés. Avec le dispositif D1, la vitesse périphérique doit être supérieure à 25 m/s pour un temps de séjour d'au moins une seconde. Dans le cas où cette vitesse est inférieure à 25 m/s et/ou le temps de séjour est inférieur à 1 seconde, l'émulsion se sépare en deux phases au-delà d'un ou deux mois.

Avec le dispositif D2, de géométrie différente de D1, pour une vitesse périphérique supérieure à 25 m/s, le temps de séjour devra excéder 14 secondes pour une émulsion contenant 13 % en poids d'eau. Si la vitesse périphérique est inférieure à 25 m/s et/ou le temps de séjour est inférieur à 14 secondes, l'émulsion est instable et se sépare rapidement.

Plus la teneur en eau augmente avec le même dispositif D2, plus la vitesse périphérique et le temps de séjour doivent augmenter.

### EXEMPLE II

Le présent exemple vise à démontrer l'importance de la vitesse périphérique tangentielle du dispositif pour l'obtention d'une distribution monodispersée des gouttes favorisant la stabilité de l'émulsion dans le temps.

On opère sur un pilote de taille semi-industrielle comme décrit dans l'Exemple I. Un seul dispositif D2 est utilisé avec une émulsion ayant une teneur en eau de 13 % en poids. On fait varier la vitesse tangentielle de ce dispositif et on mesure la distribution granulométrique des gouttes en fonction de cette vitesse tangentielle. Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Essais	Vitesse tangentielle périphérique (m/s)	Débit de circulation dans D (m <sup>3</sup> /h)	Temps de séjour (s)	Distribution granulométrique
1	35,3	2,5	17,3	monodispersée
2	23,6	4	10,8	polydispersée

Les résultats des essais 1 et 2 sont représentés sur les Figures 3 et 4, respectivement.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation en continu d'un combustible émulsionné eau-dans-huile  
5 permettant de mélanger les additifs, l'eau et une phase hydrocarbonée par agitation et éventuel-  
lement à faire recirculer le mélange obtenu dans une boucle de circulation caractérisé en ce que  
dans une première étape, on distribue au moyen d'un dispositif de distribution dans la phase  
hydrocarbonée au moins une phase A constituée par les additifs nécessaires à la stabilisation de  
l'émulsion, l'eau et éventuellement tout additif utile pour la mise en œuvre de l'émulsion, ces  
10 composés étant introduits seuls ou en mélange, la distribution des gouttes de chaque phase A  
dans la phase hydrocarbonée correspondant à une répartition spatiale homogène des gouttelettes  
d'eau de taille inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , et dans une deuxième étape, toutes les phases A étant distri-  
buées dans la phase hydrocarbonée, on réduit la taille des gouttes par dispersion au moyen d'un  
dispositif de mise en émulsion de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de  
15 préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour dans l'enceinte contenant le  
dispositif de mise en émulsion, variant de 1 seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30  
secondes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que au moins une première phase A  
20 est constituée en tout ou partie par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que au moins une deuxième  
phase A est constituée par l'eau, comprenant éventuellement les additifs anti-bactériens et/ou tout  
additif nécessaire à l'utilisation de la dite émulsion.

25 4. Procédé selon les revendication 1 à 3, caractérisé en ce que le dispositif de distribution  
est choisi parmi le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les  
mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines  
agitées mécaniquement.

30 5. Procédé selon les revendication 1 à 4, caractérisé en ce que le dispositif de mise en  
émulsion est choisi dans le groupe constitué par les rotors-stators multi-étagés ou non, les  
émulseurs tronconiques lisses ou cannelés, les mélangeurs statiques très cisailants et les systè-  
mes de turbines en ligne.

35 6. Procédé selon l'une des revendications de 1 à 5, caractérisé en ce que dans une troisième  
étape, l'émulsion formée est recyclée en tout ou partie dans la conduite d'arrivée de la phase

hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution des phases A, le débit de recirculation variant de un à trois fois le débit de l'émulsion récupérée.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le mélange émulsionné est dilué dans une deuxième phase hydrocarbonée au moyen d'un dispositif de dilution choisi dans le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines agitées mécaniquement.

8. Emulsion obtenue selon le procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient de 5 à 20 % en poids d'eau dans la phase hydrocarbonée.

9. Emulsion selon la revendication 8, obtenue par dilution dans une deuxième phase hydrocarbonée d'un précurseur d'émulsion obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, contenant plus de 20 % en poids d'eau dans une première phase hydrocarbonée, les deux phases hydrocarbonées étant de même nature.

10. Précurseur d'émulsion d'une émulsion selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient de 20 à 90 % en poids d'eau, de préférence entre 40 et 70 % en poids d'eau dans la phase hydrocarbonée.

11. Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend :

i) une conduite d'arrivée (1) de la phase hydrocarbonée sur laquelle arrive au moins une conduite d'arrivée munie d'un dispositif de distribution (3, 5) d'au moins une phase A, de préférence deux conduites pour au moins deux phases A, une première conduite (2) pour les additifs de stabilisation de l'émulsion et une deuxième conduite (4) pour l'eau,

ii) un dispositif de mise en émulsion (6) disposé sur ladite conduite en aval des conduites d'arrivée des phases A, de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour de l'émulsion variant de 1 seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes,

iii) une capacité de stockage (7) sur la conduite (10) de sortie du dispositif (6), et

iv) éventuellement une conduite de dérivation (9) d'une partie du mélange émulsionné ramenant ladite partie dans la conduite d'arrivée (1) de la phase hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution (3, 5).

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend sur la conduite de sortie du dispositif (6) ou de la capacité (7) ou (20) un dispositif de distribution (22) identique

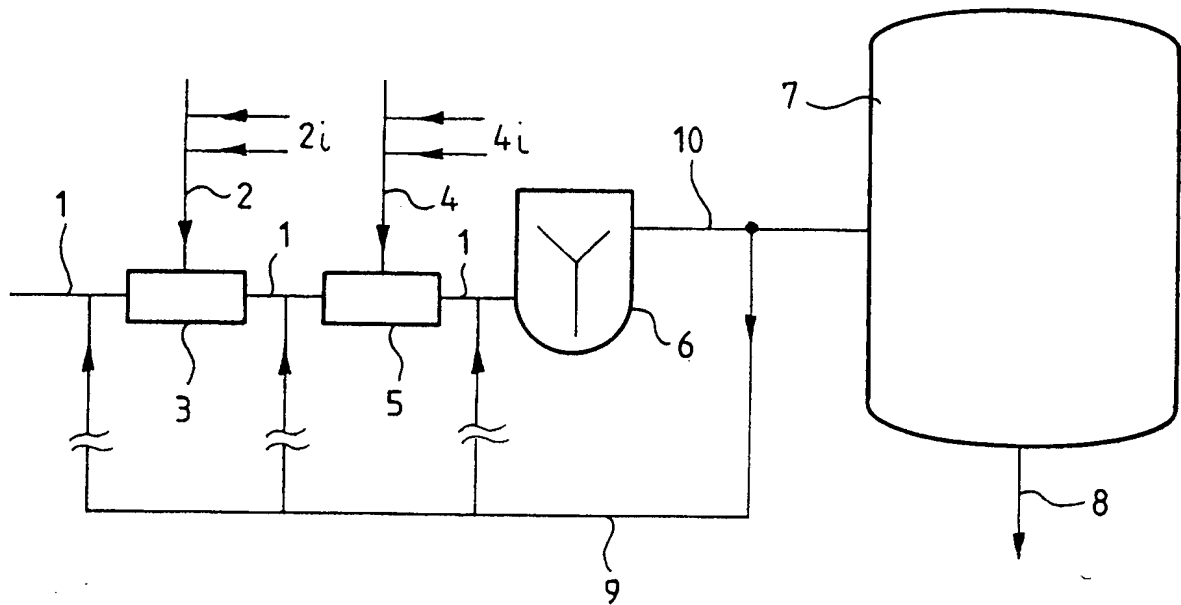
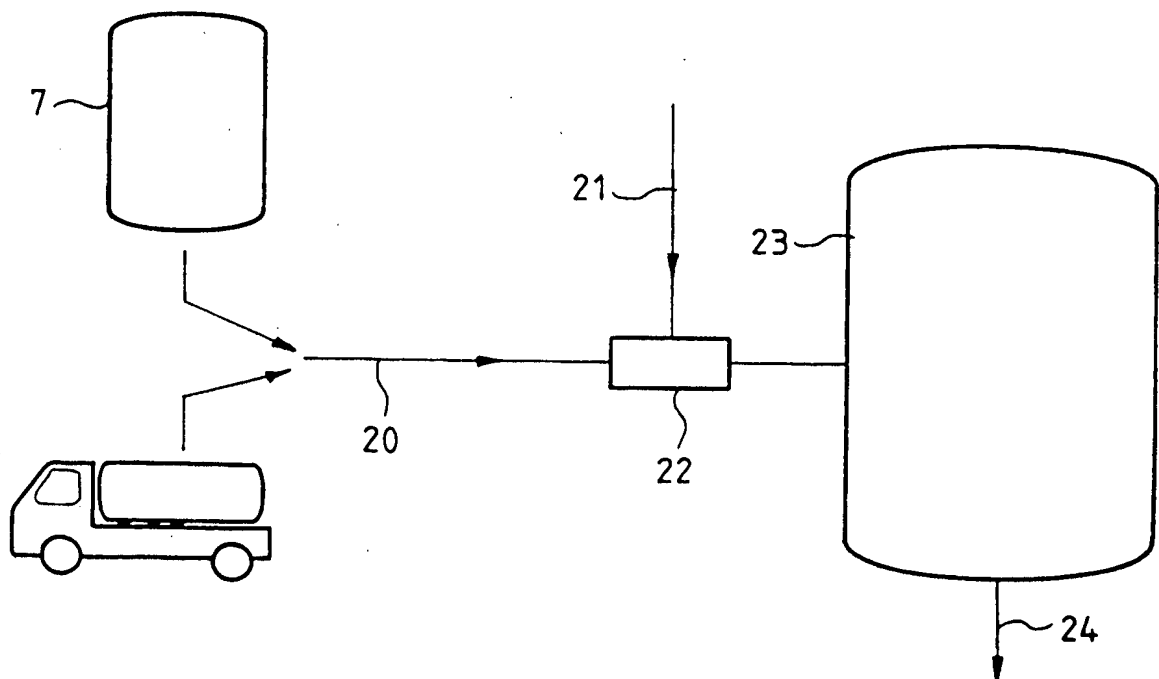
aux dispositifs (3) et (5) et une capacité de stockage (23), la phase hydrocarbonée de dilution étant amenée via la conduite (21).

5 13. Dispositif selon les revendications 11 et 12, caractérisé en ce que le dispositif de dilution est choisi dans le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines agitées mécaniquement.

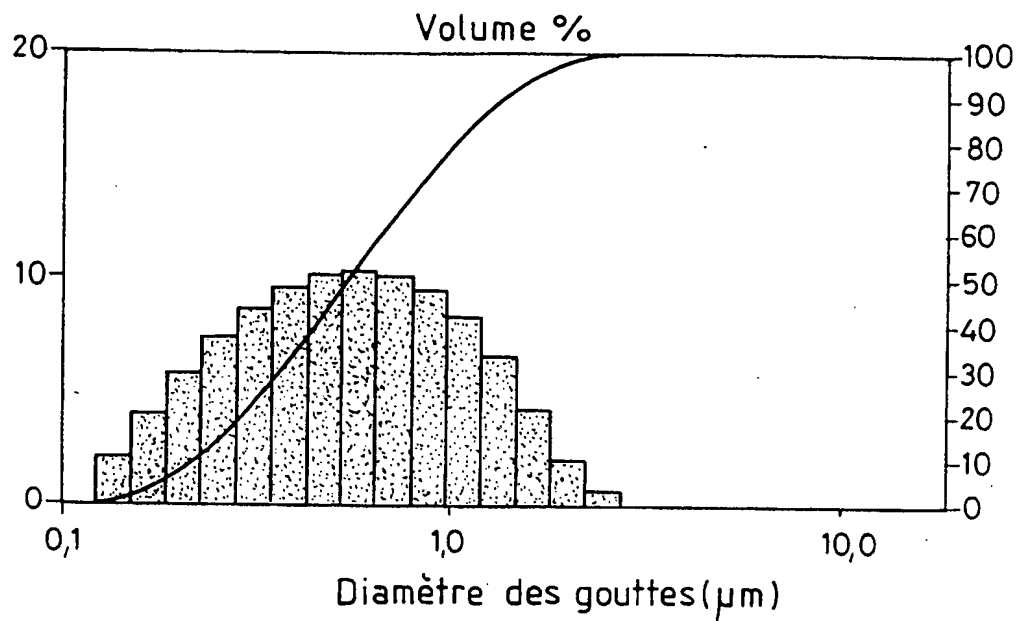
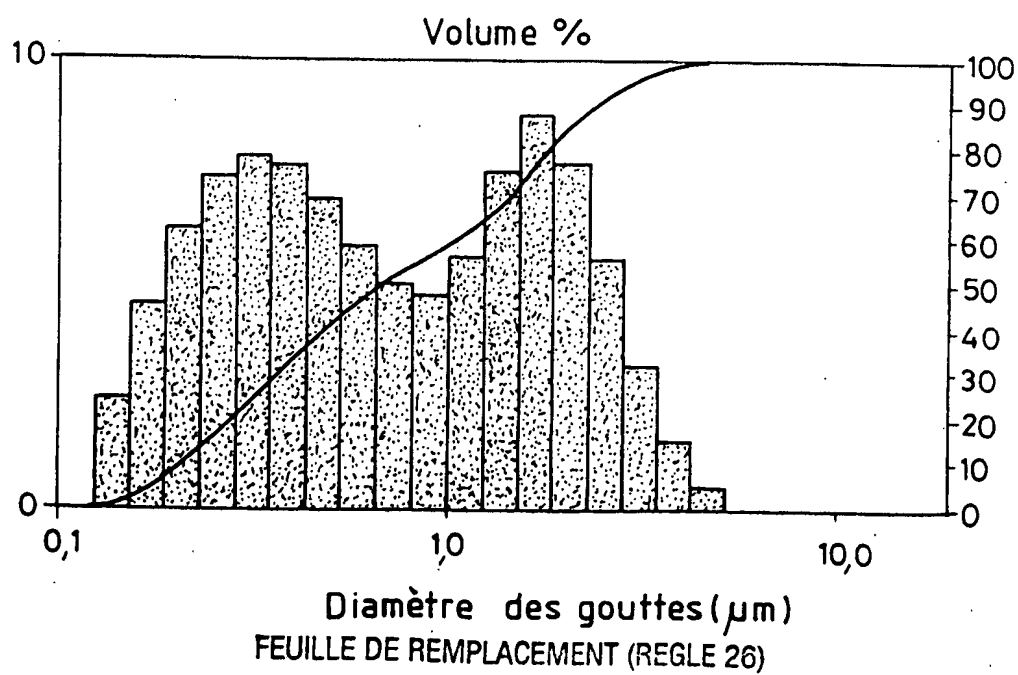
10 14. Dispositif selon les revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le dispositif de mise en émulsion est choisi parmi les rotors-stators multi-étagés ou non, les émulseurs tronconiques lisses ou cannelés, les mélangeurs statiques très cisailants et les systèmes de turbines en ligne.

15 15. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 à la préparation d'émulsions combustibles eau-essence, eau-gazole et eau-fioul ou de leur précurseur d'émulsion de phase externe hydrocarbonée.

1/2

FIG\_1FIG\_2

2/2

FIG\_3FIG\_4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 00/03162

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10L1/32 B01F13/10 B01F3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 07465 A (REEVES RUSSELL ROBERT ;APACE RES LTD (AU)) 18 February 1999 (1999-02-18)	1,2,4,5, 15
X	claims 1,11,12 page 14, line 11 -page 15, line 9 figure 1	11
A	WO 95 33023 A (PETER HOBLYN JEREMY D ;FUEL TECH NV (NL); VALENTINE JAMES M (US)) 7 December 1995 (1995-12-07) cited in the application	
A	US 4 117 550 A (FOLLAND ROY E ET AL) 26 September 1978 (1978-09-26) claims 1,2 figure 1	1,6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2001

Date of mailing of the international search report

15/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Applicant No
PCT/	0/03162

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 194 365 A (HYDROLINE AUSTRALIA PTY LTD) 17 September 1986 (1986-09-17) claims 1,4,5 page 3, line 1 - line 29 -----	1,8
A	FR 2 688 225 A (ECOTEC) 10 September 1993 (1993-09-10) -----	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/00/03162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9907465	A	18-02-1999	AU 8618098 A BR 9811851 A EP 1027143 A NO 20000540 A	01-03-1999 08-08-2000 16-08-2000 02-02-2000
WO 9533023	A	07-12-1995	US 5584894 A AU 2656495 A CA 2191755 A EP 0763080 A US 5693106 A US 5501714 A	17-12-1996 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997 02-12-1997 26-03-1996
US 4117550	A	26-09-1978	NONE	
EP 0194365	A	17-09-1986	AU 563404 B AU 3634384 A JP 61221295 A	09-07-1987 13-06-1985 01-10-1986
FR 2688225	A	10-09-1993	AU 3755993 A DE 69310901 D DE 69310901 T EP 0630398 A ES 2106363 T WO 9318117 A	05-10-1993 26-06-1997 22-01-1998 28-12-1994 01-11-1997 16-09-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT 00/03162

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C10L1/32 B01F13/10 B01F3/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10L B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 07465 A (REEVES RUSSELL ROBERT ; APACE RES LTD (AU)) 18 février 1999 (1999-02-18)	1,2,4,5, 15
X	revendications 1,11,12 page 14, ligne 11 -page 15, ligne 9 figure 1	11
A	WO 95 33023 A (PETER HOBLYN JEREMY D ; FUEL TECH NV (NL); VALENTINE JAMES M (US)) 7 décembre 1995 (1995-12-07) cité dans la demande	
A	US 4 117 550 A (FOLLAND ROY E ET AL) 26 septembre 1978 (1978-09-26) revendications 1,2 figure 1	1,6
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No  
PCT 00/03162

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 194 365 A (HYDROLINE AUSTRALIA PTY LTD) 17 septembre 1986 (1986-09-17) revendications 1,4,5 page 3, ligne 1 - ligne 29 ---	1,8
A	FR 2 688 225 A (ECOTEC) 10 septembre 1993 (1993-09-10) -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR/90/03162

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9907465 A	18-02-1999	AU 8618098 A BR 9811851 A EP 1027143 A NO 20000540 A	01-03-1999 08-08-2000 16-08-2000 02-02-2000
WO 9533023 A	07-12-1995	US 5584894 A AU 2656495 A CA 2191755 A EP 0763080 A US 5693106 A US 5501714 A	17-12-1996 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997 02-12-1997 26-03-1996
US 4117550 A	26-09-1978	AUCUN	
EP 0194365 A	17-09-1986	AU 563404 B AU 3634384 A JP 61221295 A	09-07-1987 13-06-1985 01-10-1986
FR 2688225 A	10-09-1993	AU 3755993 A DE 69310901 D DE 69310901 T EP 0630398 A ES 2106363 T WO 9318117 A	05-10-1993 26-06-1997 22-01-1998 28-12-1994 01-11-1997 16-09-1993